

HIGH MOLECULAR GEL COMPOSITION AND OPTICAL ELEMENT USING THE SAME**Publication number:** JP2003049088**Publication date:** 2003-02-21**Inventor:** TSUTSUI HIROAKI; MIKAMI MASATO**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- international:** G02B1/04; C08K5/00; C08L101/14; G02B1/04;
C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/14;
C08K5/00; G02B1/04**- european:****Application number:** JP20010240172 20010808**Priority number(s):** JP20010240172 20010808**Report a data error here****Abstract of JP2003049088**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high molecular gel composition having a high contrast ratio and to provide an optical element by using the same. **SOLUTION:** The high molecular gel composition contains a swelling liquid and a stimulation-responding high molecular gel which changes its volume by absorbing and releasing the swelling liquid. The stimulation-responding high molecular gel contains an ionically functional group and/or the swelling liquid contains a volume change-increasing agent for the stimulation-responding high molecular gel. The optical element is provided by using the same.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49088

(P2003-49088A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-240172(P2001-240172)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成13年8月8日 (2001.8.8)	(72) 発明者	筒井 浩明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	三上 正人 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子ゲル組成物、及びそれを用いた光学素子

(57) 【要約】

【課題】 コントラスト比の高い高分子ゲル組成物、及びそれを用いた光学素子を提供すること。

【解決手段】 膨潤液と、刺激に応じて膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含むものであって、刺激応答性高分子ゲルがイオン性官能基を含む、及び／又は、膨潤液が刺激応答性高分子ゲル体積変化増大剤を含むことを特徴とする高分子ゲル組成物、及びそれを用いた光学素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 膨潤液と、刺激に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含む高分子ゲル組成物であって、前記刺激応答性高分子ゲルが、イオン性官能基を含むことを特徴とする高分子ゲル組成物。

【請求項 2】 前記膨潤液が、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 3】 膨潤液と、刺激に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含む高分子ゲル組成物であって、前記膨潤液が、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含むことを特徴とする高分子ゲル組成物。

【請求項 4】 前記刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤が、界面活性剤であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 5】 前記界面活性剤がイオン性であることを特徴とする請求項 4 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 6】 前記界面活性剤がアニオン性であることを特徴とする請求項 4 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 7】 前記刺激応答性高分子ゲルが、温度変化に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる高分子ゲルであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 8】 前記刺激応答性高分子ゲルを覆う保持部材を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 9】 前記保持部材が、高分子ゲル又は高分子溶液から構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 10】 前記刺激応答性高分子ゲル及び前記膨潤液を覆う隔壁部材を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 11】 前記刺激応答性高分子ゲルの体積変化が、疎水性相互作用により生じることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 12】 前記刺激応答性高分子ゲルの体積変化が、膨潤時および収縮時の体積比で 5 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 13】 前記刺激応答性高分子ゲルが、調光材料を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 14】 請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の高分子ゲル組成物を備えることを特徴とする光学素子。

【請求項 15】 フィルム状或いは板状であることを特徴とする請求項 14 に記載の光学素子。

【請求項 16】 前記高分子ゲル組成物が、一対の基材間に挟持されてなることを特徴とする請求項 14 又は 1

5 に記載の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表示素子、記録素子、調光素子やセンサーなどの光学素子の材料として有用な、刺激に応じて体積変化する高分子ゲルを含有する組成物、及びそれを用いた光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、 pH 、イオン濃度強度、化学物質の吸着、溶媒の添加または熱、光、電流もしくは電界等の刺激に応じて体積変化（膨潤、収縮）を起こす高分子ゲル材料（以下、刺激応答性高分子ゲルという）が知られており、その機能材料としての応用が期待されている。これらの材料は、例えば、「機能性高分子ゲル」シリーズ出版に総説として記載されている。この刺激応答性高分子ゲルの用途としては、ドラッグデリバリーシステムなどの薬の担持体、医療材料、インクの添加剤、機能膜、人工筋肉、表示素子、記録素子、アクチュエータ、ポンプなどが検討されている。

【0003】 一般に、水や電解質等の膨潤液中に存在する刺激応答性高分子ゲルに刺激を付与することにより、該高分子ゲルは相転移等を起こし、ゲル内部への膨潤液の吸収あるいは排出によって、体積、大きさ、形状を変化させることができる。

【0004】 刺激応答性高分子ゲルの材料としては、ポリアクリル酸系、ポリビニルアルコール系、ポリアクリルアミドゲルキルソルホン酸系、ポリマレイン酸系、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸複合系などの各塩などのイオン解離基を有する高分子化合物、セルロース系、ポリアクリルアミド系、ポリ N -アールキル置換アクリルアミド系、ポリビニルメチルエーテル系などの高分子化合物、あるいは光などによってイオン解離する基を有する高分子化合物の架橋体が知られている。また、刺激応答性高分子ゲルの形態としては、粒子、繊維、立方体などの成形体が知られている。

【0005】 これら従来の刺激応答性高分子ゲルの課題の一つとして、刺激応答性高分子ゲルの体積変化量を増大させ、光学濃度を大きく変化するコントラスト比を高くすることが挙げられる。コントラスト比の高さは、表示素子や、調光素子等に利用される刺激応答性高分子ゲルには、重要な課題のひとつであり、昨今の機能要求によりさらなる改善が求められているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、コントラスト比の高い高分子ゲル組成物、及びそれを用いた光学素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

<1>膨潤液と、刺激に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含む高分子ゲル組成物であって、前記刺激応答性高分子ゲルが、イオン性官能基を含むことを特徴とする高分子ゲル組成物である。

<2>前記膨潤液が、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含むことを特徴とする前記<1>に記載の高分子ゲル組成物である。

【0008】<3>膨潤液と、刺激に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含む高分子ゲル組成物であって、前記膨潤液が、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含むことを特徴とする高分子ゲル組成物である。

【0009】<4>前記刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤が、界面活性剤であることを特徴とする前記<2>又は<3>に記載の高分子ゲル組成物である。

<5>前記界面活性剤がイオン性であることを特徴とする前記<4>に記載の高分子ゲル組成物である。

<6>前記界面活性剤がアニオン性であることを特徴とする前記<4>に記載の高分子ゲル組成物である。

<7>前記刺激応答性高分子ゲルが、温度変化に応じて前記膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる高分子ゲルであることを特徴とする前記<1>～<6>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

<8>前記刺激応答性高分子ゲルを覆う保持部材を含むことを特徴とする前記<1>～<7>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

<9>前記保持部材が、高分子ゲル又は高分子溶液から構成されることを特徴とする前記<1>～<8>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

<10>前記刺激応答性高分子ゲル及び前記膨潤液を覆う隔離部材を含むことを特徴とする前記<1>～<7>に記載の高分子ゲル組成物である。

<11>前記刺激応答性高分子ゲルの体積変化が、疎水性相互作用により生じることを特徴とする前記<1>～<10>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

<12>前記刺激応答性高分子ゲルの体積変化が、膨潤時および収縮時の体積比で5以上であることを特徴とする前記<1>～<11>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

<13> 前記刺激応答性高分子ゲルが、調光用材料を含むことを特徴とする前記<1>～<12>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物である。

【0010】<14>前記<1>～<13>のいずれかに記載の高分子ゲル組成物を備えることを特徴とする光学素子である。

<15> フィルム状或いは板状であることを特徴とする前記<14>に記載の光学素子である。

<16>前記高分子ゲル組成物が、一对の基材間に挟持されてなることを特徴とする前記<14>又は<15>に記載の光学素子である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(高分子ゲル組成物) 本発明の高分子ゲル組成物は、膨潤液と、刺激に応じて膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を含むものであって、刺激応答性高分子ゲルがイオン性官能基を含む、及び/又は、膨潤液が刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含むことを特徴とする。本発明の高分子ゲル組成物では、刺激応答性高分子ゲルの構成材料にイオン性官能基を含むませる、及び/又は膨潤液に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含ませることで、体積変化量が增大させ、膨潤時、収縮時の光学濃度変化が増大し、高分子ゲル組成物のコントラスト比を大きくすることができる。

【0012】本発明の高分子ゲル組成物においては、刺激応答性高分子ゲル及び膨潤液を覆う隔離部材を含むことが好適である。この隔離部材は、相分離状態に刺激応答性高分子ゲル及び膨潤液を保持せしめることにより、当該刺激応答性高分子ゲルの機能を向上させることができる。これは、刺激応答性高分子ゲル及び膨潤液が微小な領域として隔離され、独立に存在することにより、従来の刺激応答性高分子ゲル粒子で問題となっていた凝集による粗大化が抑制され、応答速度や繰り返し安定性が低下する等の問題を防止できるからである。このような隔離部材を含むと、刺激応答性高分子ゲルの体積変化量が減少しコントラスト比が悪化したりする場合があるが、本発明においては、刺激応答性高分子ゲルの構成材料にイオン性官能基を含むませる、及び/又は、膨潤液に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含ませることで、隔離部材を含んでも、高いコントラスト比を付与することができる。

【0013】本発明の高分子ゲル組成物においては、刺激応答性高分子ゲルを覆う保持部材を含むことが好適である。この保持部材は、膨潤液を含浸する部材であり、上記刺激応答性高分子ゲルを内部に保持せしめることにより、隔離部材と同様に当該刺激応答性高分子ゲルの機能を向上させることができる。さらに、保持部材は膨潤液を含浸するので、上記隔離部材のように膨潤液との屈折率の差による界面での散乱に起因して白濁が生じってしまう現象を回避することができる。このような保持部材を含むと、刺激応答性高分子ゲルの体積変化量が減少しコントラスト比が悪化したりするが、本発明においては、刺激応答性高分子ゲルの構成材料にイオン性官能基を含むませる、及び/又は、膨潤液に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含ませることで、保持部材を含んでも、高いコントラスト比を付与することができる。さらに、高いコントラスト比を付与することがで

きるため、刺激応答性高分子ゲルと膨潤液との屈折率の差をより小さくすることができ、より高い透明性を付与することができる。

【0014】以下、図面を参照して本発明の実施形態の一例を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。また、同様の機能を有するものには全面通して同じ符号を付し、その説明を省略する場合がある。

【0015】図1は本発明の第1の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。図1に示すように、高分子ゲル組成物は、刺激応答性高分子ゲル1と、図示されない膨潤液1と、保持部材2と、から構成される。刺激応答性高分子ゲル1及び膨潤液1は、保持部材2によって覆われることにより保持される。

【0016】図1に示す第1の実施形態においては、高分子ゲル組成物を層状に形成してなる場合について例示してあるが、本発明の高分子ゲル組成物は、図2に示すような球状や塊状などの任意な形状に形成して用いることもできる。ここで、図2は本発明の第2の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【0017】一刺激応答性高分子ゲル1ー
熱応答性高分子ゲル1には、上述したようにその構成材料に、イオン性官能基を含ませる場合があるが、当該イオン性官能基としてはカルボン酸、スルホン酸、アンモニウム基、りん酸基、ビリジニウム基、フェノキシ基等、ほとんど全てのイオン性官能基が挙げられる。これらの中でも、カルボン酸、スルホン酸、アンモニウム基が特に好ましい。イオン性官能基の導入は、例えば、刺激応答性高分子ゲル1を調製する際に、これらイオン性官能基をもつモノマーを共重合する、合成後の刺激応答性高分子ゲル1にモノマーを含浸させて重合しIPN（相互侵入網目構造体）体とする、刺激応答性高分子ゲル1中の官能基を部分的に加水分解や酸化反応などの化学反応によって変換するなどの方法により好適に行うことができる。

【0018】刺激応答性高分子ゲル1は、化学物質の吸脱着、溶媒組成の変化、又は光、熱、電流もしくは電界の付与等、刺激に応じて（刺激の付与によって）、膨潤液を吸収・放出して体積変化（膨潤・収縮）するものである。これらの中でも、本発明においては、温度変化（熱の付与）に応じて膨潤液を吸収・放出して体積変化を生じる熱応答性高分子ゲルが、本発明において高い体積変化量を示す観点から好ましい。本発明において、刺激応答性高分子ゲル1の体積変化は一方のものでも可逆的なものであってもよい。但し、刺激応答性高分子ゲル1を光学素子等として用いる場合は、可逆的であるものが好ましい。また、刺激応答性高分子ゲル1は、疎水性相互作用により体積変化を生じるものが好ましい。以

下に、本発明において使用することのできる刺激応答性高分子ゲル1の具体例を示す。なお、具体例において、「()」は、括弧内の化合物も含むことを示す。

【0019】熱の付与によって刺激応答する刺激応答性高分子ゲル1としては、ある温度以上で疎水性相互作用によって凝集した溶液中から析出してくる性質を持つLCST（下限臨界共融温度）をもつ高分子の架橋体（以下、LCSTゲルという）、およびUCST（上限臨界共融温度）をもつ高分子の架橋体（以下、UCSTゲルという）と、互いに水素結合する2成分の高分子ゲルのIPN（相互侵入網目構造体）（以下、IPNゲルという）、結晶性などの凝集性の側鎖を持つ高分子ゲル（以下、結晶性ゲルという）などが好ましい。これらの中でも疎水性相互作用を利用したLCSTゲルが特に好ましい。LCSTゲルは高温において収縮し、UCSTゲルやIPNゲル、結晶性ゲルでは、逆に高温で膨潤する特性をもっている。LCSTゲルの具体的な化合物としては、ポリN-イソプロピルアクリルアミドなどの[N-アルキル置換（メタ）アクリルアミド]の架橋体やN-アルキル置換（メタ）アクリルアミドと（メタ）アクリル酸およびその塩、または（メタ）アクリルアミド、または（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどの2成分以上の共重合体の架橋体、ポリビニルメチルエーテルの架橋体、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのアルキル置換セルロース誘導体の架橋体などが挙げられる。これらの中でも、ポリN-イソプロピル（メタ）アクリルアミドは好ましい。UCSTゲルの具体的な化合物例としては、ポリ

[3-ジメチル（メタクリロイルオキシエチル）アンモニウムプロパンスルフォネート]などの分子内にアニオンとカチオンとの両成分を有する両性イオン高分子の架橋体や、ケト-エノール相変異性を示すアセチルアミド誘導体を含む高分子の架橋体などが挙げられる。後者のケト-エノール相変異性を示すアセチルアミド誘導体を含む高分子の架橋体（ゲル）を詳述すると、さらに（メタ）アクリルアミドを共重合成分として含むことが好ましい。アセチルアクリルアミド誘導体の具体例としては例えば、N-アセチルアクリルアミド、N-フルオロアセチルアクリルアミド、N-プロピオニルアクリルアミド、N-ブタノイルアクリルアミド、N-ペンタノイルアクリルアミド、N-ヘキサノイルアクリルアミド、N-イソブタノイルアクリルアミド、N-ペンタノイルアクリルアミド、N-(3-フルオロベンゾイル)アクリルアミド、N-(2, 3-ジフルオロベンゾイル)アクリルアミド、N-ビリジニルカルボニルアクリルアミド、N-ビリジニルカルボニルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-フルオロアセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-ブタノイルメタクリルアミド、N-ペンタノイルメタクリルアミド、N-ヘキサノイルメタクリルアミド、N-イソブタ

ノイルメタクリルアミド、N-ベンゾイルメタクリルアミド、N-(3-フルオロベンゾイル)メタクリルアミド、N-(2, 3-ジフルオロベンゾイル)メタクリルアミド、N-ビリジカルボニルメタクリルアミド、N-ビリミジカルボニルメタクリルアミド、N-ホルミルアクリルアミド、N-ホルミルメタクリルアミド、N-アクリル-N'-メチルウレア、N-アクリル-N'-エチルウレア、N-アクリル-N'-フルオロメチルウレア、N-アクリル-N'-トリフルオロメチルウレア、N-メタクロイル-N'-メチルウレア、N-メタクロイル-N'-エチルウレア、N-メタクロイル-N'-フルオロメチルウレア、N-メタクロイル-N'-フルオロエチルウレア、N-メタクロイル-N'-トリフルオロメチルウレア、N-アクリルカルバミン酸メチル、N-アクリルカルバミン酸エチル、N-アクリルカルバミン酸-n-プロピル、N-アクリルカルバミン酸イソプロピル、N-アクリルカルバミン酸-n-ブチル、N-アクリルカルバミン酸イソブチル、N-アクリルカルバミン酸-t-ブチル、N-アクリルカルバミン酸フルオロメチル、N-アクリルカルバミン酸トリフルオロメチル、N-アクリルカルバミン酸-2, 2, 2-トリフルオロメチル、N-メタクロイルカルバミン酸メチル、N-メタクロイルカルバミン酸エチル、N-メタクロイルカルバミン酸-n-プロピル、N-メタクロイルカルバミン酸イソプロピル、N-メタクロイルカルバミン酸-n-ブチル、N-メタクロイルカルバミン酸イソブチル、N-メタクロイルカルバミン酸-t-ブチル、N-メタクロイルカルバミン酸フルオロメチル、N-メタクロイルカルバミン酸トリフルオロメチル、N-メタクロイルカルバミン酸-2, 2, 2-トリフルオロメチル、等が挙げられる。IPNゲルの具体的化合物としては、ポリ(メタ)アクリルアミドの架橋体とポリ(メタ)アクリル酸の架橋体からなるIPN体およびその部分中和体(アクリル酸単位を部分的に塩化したもの)、ポリ(メタ)アクリルアミドを主成分とする共重合体の架橋体とポリ(メタ)アクリル酸の架橋体からなるIPN体およびその部分中和体などが挙げられる。より好ましくは、ポリ[N-アルキル置換アルキルアミドの架橋体、ポリ(メタ)アクリルアミドの架橋体とポリ(メタ)アクリル酸の架橋体とのIPN体およびその部分中和体などが挙げられる。結晶性ゲルとしては、オクチル基、デシル基、ラウリル基、ステアリル基等の長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体の架橋体やその塩が挙げられる。熱の付与によって刺激応答する刺激応答性高分子ゲル1の体積変化を示す温度(相転移温度)は、熱応答性高分子ゲル1の構造、組成により種々

の設計が可能である。なお、好ましい相転移温度は-30~300℃の範囲から選択され、とくに好ましくは-10~200℃の範囲である。熱の付与によって刺激応答する刺激応答性高分子ゲル1としては上記例示した具体例の他に、温度変化に応じて複数の相転移点を示すゲルも好適に使用することができる。具体的に例示すると、ポリN-イソプロピル(メタ)アクリルアミドなどのポリアルキル置換(メタ)アクリルアミドの架橋体とポリ(メタ)アクリル酸の架橋体とのIPN体などが挙げられる。これらのゲルは、温度上昇に伴い膨潤-収縮-膨潤という2つの相転移点を示すことから好適に用いられる。

【0020】化学物質の吸脱着によって刺激応答する高分子ゲル1としては、強イオン性高分子ゲルが好ましく、その例として、ポリビニルスルホン酸の架橋体やビニルスルホン酸と(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどとの共重合体の架橋体、ポリビニルベンゼンスルホン酸の架橋体やビニルベンゼンスルホン酸と(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどとの共重合体の架橋体、ポリ(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸の架橋体や(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸と(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどとの共重合体の架橋体などが挙げられる。特に、ポリアクリルアミドアルキルスルホン酸系高分子が好ましく使用される。この場合、化学物質としては、界面活性剤、例えば、n-ドデシルビリジニウムクロライドなどのアルキルビリジン塩、アルキルアンモニウム塩、フェニルアンモニウム塩、テトラフェニルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩などのカチオン性界面活性剤を使用することができる。

【0021】溶媒組成の変化によって刺激応答する高分子ゲル1としては、一般にほとんどの高分子ゲルが挙げられ、その高分子ゲルの良溶媒と貧溶媒とを利用することで膨潤、収縮を引き起こすことが可能である。

【0022】電流もしくは電界の付与によって、刺激応答する高分子ゲル1としては、カチオン性高分子ゲルと電子受容性化合物とのCT錯体(電荷移動錯体)が好ましく、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどアルキル置換(メタ)アクリルアミドの架橋体、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートやジメチルアミノプロピルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸アミノ置換アルキルエステルの架橋体、ポリスチレンの架橋体、ポリビニルビリジンの架橋体、ポリビニルカルbazoolの架橋体、ポリジメチルアミノスチレンの架橋体などが挙げられ、特に、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメ

チルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート系高分子は好ましい。これらは、ベンゾキノ、7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、テトラシアノエチレン、クロラニル、トリニトロベンゼン、無水マレイン酸やヨウ素などの電子受容性化合物とを組み合わせることができる。

【0023】光の付与によって刺激応答する高分子ゲル1としては、トリアリールメタン誘導体やスピロペンゾピラン誘導体などの光によってイオン解離する基を有する親水性高分子化合物の架橋物が好ましく、その例として、ビニル置換トリアリールメタンロイコ誘導体と (メタ) アクリルアミドとの共重合体の架橋物などが挙げられる。

【0024】刺激応答性高分子ゲル1の体積変化量は特に限定されないが、高いほど好ましく、膨潤時および収縮時の体積比が5以上、特に10以上のものが好ましい。特に本発明においては、保持部材2を有する場合でも、膨潤時および収縮時の体積比が5以上と高い体積変化量を得ることができ、コントラスト比を増大させることができる。

【0025】刺激応答性高分子ゲル1の形態は特に限定されないが、刺激応答特性を考慮すると、粒子の形態として使用することが特に好ましい。その粒子の形態も特に限定されないが、球状、槽円体、多面体、多孔質体、繊維状、星状、針状、中空状などのものを使用することができる。

【0026】刺激応答性高分子ゲル1は、乾燥状態で平均粒径が0.01 μm ~ 5 mm の範囲が好ましく、特に、0.01 μm ~ 1 mm の範囲の粒子であることが好ましい。平均粒径が0.01 μm 未満となると、光学的な特性を得ることができなくなり、凝集等を起こしやすくなり、かつ、使用する場合にその扱いが困難となることがある。一方、5 mm を超えると、応答速度が遅くなってしまう問題が生じることがある。

【0027】刺激応答性高分子ゲル1の粒子は、高分子ゲルを物理的粉砕法等で粒子化する方法、架橋前の高分子を化学的粉砕法等によって粒子化した後に架橋して高分子ゲル粒子を得る方法、あるいは乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などの粒子化重合法などの一般的な粒子化方法によって製造することができる。また、架橋前の高分子をノズル金等によって押し出して繊維化し、これを架橋した後に粉砕する方法、あるいは前記繊維を粉砕して粒子化した後に架橋する方法によって高分子ゲル粒子を製造することも可能である。

【0028】なお、本発明の高分子ゲル組成物を表示素子や記録素子もしくは調光素子に用いる場合には、刺激応答性高分子ゲル1に、顔料や染料、あるいは光散乱材料などの調光用材料を添加することが好ましい。更に、

可視光以外の光を吸収や散乱する材料、つまり、赤外線吸収色素、赤外線吸収又は散乱顔料や、紫外線吸収色素、紫外線吸収又は散乱顔料等も、刺激応答性高分子ゲル1に含有させる調光用材料として好ましく適用することができる。また、調光用材料は刺激応答性高分子ゲルに物理的あるいは化学的に固定化されることが好ましい。

【0029】このような調光用材料の添加量としては、刺激応答性高分子ゲルの乾燥時又は収縮時に、飽和吸収濃度あるいは飽和散乱濃度以上となる量を添加することが好ましい。ここで、飽和吸収 (あるいは散乱) 濃度以上とは、特定の光路長のものにおける調光用材料濃度と光吸収量の関係が1次直線の関係から大きく外れる領域のことを示す。刺激応答性高分子ゲル1に、このような濃度の調光用材料を添加することによって、刺激応答性高分子ゲル1の膨潤・収縮により光学濃度又は散乱を変化させることができる。飽和吸収濃度あるいは飽和散乱濃度以上となる調光用材料の濃度は、一般に3質量%以上であり、5質量% ~ 95質量%の範囲を刺激応答性高分子ゲルに添加することが好ましく、より好ましくは5質量% ~ 80質量%の範囲である。3質量%未満となると、調光用材料を添加した効果が十分に得られず、95質量%を超えると、刺激応答性高分子ゲルの特性が低下してしまう恐れがある。

【0030】染料の好適な具体例としては、例えば、黒色のニグロシン系染料や赤、緑、青、シアン、マゼンタ、イエローなどのカラー染料であるアゾ染料、アントラキノン系染料、インジゴ系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム染料、キノニンミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ベンゾキノリン染料、ナフトキノリン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料などが挙げられ、特に光吸収係数が高いものが望ましい。例えば、C. I. ダイレクトイエロー1、C. I. 8、11、12、24、26、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、157、C. I. アジッドイエロー1、3、7、11、17、19、23、25、29、38、44、79、127、144、245、C. I. ベイシックイエロー1、2、11、34、C. I. フードイエロー4、C. I. リアクティブイエロー3、C. I. ソルベントイエロー6、9、17、31、35、100、102、103、105、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、222、225、226、227、228、229、230、231、C. I. アジッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、85、87、89、92、97、106、1

11、114、115、118、134、158、186、249、254、289、C. I. ベイシックレッド1、2、9、12、14、17、18、37、C. I. フードレッド14、C. I. リアクティブレッド23、180、C. I. ソルベントレッド5、16、17、18、19、22、23、143、145、146、149、150、151、157、158、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、78、86、87、90、98、163、165、199、202、C. I. アシッドブルー1、7、9、22、23、25、29、40、41、43、45、78、80、82、92、93、127、249、C. I. ベイシックブルー1、3、5、7、9、22、24、25、26、28、29、C. I. フードブルー2、C. I. ソルベントブルー22、63、78、83~86、191、194、195、104、C. I. ダイレクトブラック2、7、19、22、24、32、38、51、56、63、71、74、75、77、108、154、168、171、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、44、48、50、52、94、C. I. ベイシックブラック2、8、C. I. フードブラック1、2、C. I. リアクティブブラック31、C. I. フードバイオレット2、C. I. ソルベントバイオレット31、33、37、C. I. ソルベントグリーン24、25、C. I. ソルベントブラウン3、9等が挙げられる。これらの染料は、単独で使用してもよく、さなければ所望とする色を得るために混合して使用してもよい。

【0031】また、染料を高分子ゲルに固定化するために、飽和二重結合基などの重合可能な基を有した構造の染料や高分子ゲルと反応可能ないわゆる反応性染料などが好ましく使用される。また、高分子ゲル中に含有させる染料の好ましい濃度は、3重量%から50重量%の範囲であり、特に好ましくは5重量%から30重量%の範囲である。このように染料濃度は少なくとも高分子ゲルの乾燥あるいは収縮状態において飽和吸収濃度以上であることが望ましい。ここで、飽和吸収濃度以上とは、特定の光路長のもとにおける染料濃度と光学濃度（あるいは光吸収量）の関係が一次直線の関係から大きく乖離するような高い染料濃度の領域を示す。

【0032】顔料および光散乱材の好適な具体例としては、黒色顔料であるブロンズ粉、チタンブラック、各種カーボンブラック（チャネルブラック、ファーンズブラック等）、白色顔料である酸化チタン、シリカなどの金属酸化物、炭酸カルシウムや金属粉などの光散乱材やカラー顔料である例えば、フタロシアニン系のシアン顔料、ベンジジン系のイエロー顔料、ローダミン系のマゼンタ顔料、あるいはその他にもアントラキノン系、アゾ系、アゾ金属錯体、フタロシアニン系、キナクリドン系、ペリレン系、インジゴ系、イソインドリノン系、キ

ナクリドン系、アリルアミド系などの各種顔料や光散乱材を挙げることができる。例えば、イエロー系顔料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。より詳細には、C. I. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168等が好適に用いられる。また、マゼンタ系顔料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、レーキ顔料、ナフトール化合物、ペンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。より詳細には、C. I. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48、2、48、3、48、4、57、1、81、1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。また、シアン系顔料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、例えば顔料としては、C. I. ビグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。なお、これらの顔料は、単独で使用してもよく、さなければ所望とする色を得るために混合して使用してもよい。顔料や光散乱材の粒径は、1次粒子の平均粒径で0.01 μm ~1 μm のものが好ましく、特に0.01 μm ~0.5 μm のものが好ましい。これは粒径が0.01 μm 以下では高分子ゲルからの流出が起こりやすく、また、0.5 μm 以上では発色特性が悪くなる恐れを生じるためである。また、顔料として、分散性や安定性を向上させる目的で、表面を修飾させたものを用いることもできる。この修飾方法とし、具体的には例えば、顔料表面に高分子材料をグラフト化する方法、樹脂によってマイクロカプセル化する方法等が挙げられる。中でも、マイクロカプセル化する方法が特に好ましい。

【0033】調光用材料は、刺激応答性高分子ゲル1中に含有され、刺激応答性高分子ゲル1から流出し、必要である。そのためには高分子ゲルの架橋密度を最適化して調光用材料を高分子網中に物理的に閉じ込めること、刺激応答性高分子ゲル1との電気的、イオンの、その他物理的な相互作用がある調光用材料を用いること、表面を化学修飾した調光用材料を用いることなどが好ましい。具体的には、例えば、表面を化学修飾した顔料や光散乱材としては、表面にビニル基などの不飽和基や不対電子（ラジカル）などの刺激応答性高分子ゲル1と化学結合する基を導入したものや、高分子材料をグラフト結合したものなどが挙げられる。

【0034】このように調光用材料を含む刺激応答性高分子ゲル1は、架橋前的高分子に調光用材料を均一に分

散、混合した後に架橋する方法や重合時に高分子前駆体モノマ組成物に調光用材料を添加して重合する方法によって製造することができる。重合時において顔料や光散乱材を添加する場合には前記したように重合性基や不対電子(ラジカル)をもつ顔料や光散乱材を使用し、高分子ゲルに化学結合することも好ましく実施される。また、調光用材料は刺激応答性高分子ゲル中に極力均一に分散されていることが好ましい。特に、高分子への分散に際して、機械的混練法、撈拌法やあるいは分散剤などを利用して均一に分散させることが望ましい。なお調光用材料を含有した刺激応答性高分子ゲルの粒子は前述した刺激応答性高分子ゲルの粒子と同様の方法によって合成することができる。

【0035】-膨潤液I-

膨潤液Iとしては、水、電解質水溶液、アルコール、ケトン、エーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピレンカーボネートなどやその他の芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤やそれらの混合物が使用できる。また、膨潤液Iには分散安定剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、抗菌剤、防腐剤などを添加してもよい。さらに、種々顔料や白色顔料や染料などの色素を添加することもできる。

【0036】刺激応答性高分子ゲル1と膨潤液Lとの混合比は、重量比で1/2000~1/1(刺激応答性高分子ゲル/膨潤液)の範囲とすることが好ましい。重量比が1/2000を超えると、組成物の機械的強度などの物性低下の恐れがあり、1/1未満になると、刺激応答による体積変化の応答速度が低下する恐れがある。

【0037】膨潤液Iには、上述したように、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含む場合がある。刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤とは、刺激応答性高分子ゲル1の体積変化量を増大させる働きを担うものであり、例えば、刺激応答性高分子ゲルとの親和性の高い溶媒、膨潤液Iに溶解し刺激応答性高分子ゲルと親和性の高い化合物。または刺激応答性高分子ゲルに吸着もしくは浸透するイオン性化合物が好適に挙げられる。これらの中でもイオン性化合物が好ましく、このイオン性化合物として疎水性部を持つものが、より高い体積変化量を付与する観点からさらに好ましい。特に、疎水性相互作用を利用して体積変化をする刺激応答性高分子ゲルの場合には、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤としては、界面活性剤が特に好適であり、当該界面活性剤の例としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびその重合体、長鎖アルキルを有する硫酸のナトリウム、カリウム等の金属塩、長鎖アルキル基を有するスルホン酸のナトリウム、長鎖アルキルを有するカルボン酸のナトリウム、カリウム等の塩、長鎖アルキルを有するアミン塩、などに代表されるほとんど全ての界面活性剤を好ましく使用できる。中でもイオン性界

面活性剤がより高い体積変化量を付与する観点から好ましく、特にアニオン性界面活性剤が好ましい。また、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤としては、刺激応答性高分子ゲル1がイオン性官能基を含む場合、そのイオン性官能基の解離度を変化させるものを用いることができ、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物、塩酸、酢酸、ホウ酸等の酸性化合物、及びこれらの混合物等も好適に用いることができる。刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤の膨潤液に対する添加量は膨潤液の総質量に対して0.001~5.0質量%であることが好ましく、0.01%から3.0質量%であることがさらに好ましい。0.001質量%以下であると十分な体積変化量増大の効果が得られない場合があり、5.0質量%を超えると温度によっては析出してくるなど光学的な性質に悪影響を与える恐れがある。

【0038】-保持部材2-

保持部材2は、図1及び図2に示すようにマトリックスとして使用され、刺激応答性高分子ゲル1を覆うものであるが、保持部材2は、膨潤液を含浸し、刺激応答性高分子ゲル1を内部に保持するものである。

【0039】保持部材2の材料(マトリックス材料)としては、高分子が三次元的に架橋されてなる高分子ゲルあるいは高分子溶液などが好適に挙げられる。特に好ましくは高分子が三次元的に架橋されてなる高分子ゲルである。なお、この項において単に「高分子ゲル」という場合には、刺激応答性高分子ゲルのことではなく、保持部材2の材料としての高分子ゲルを示す。

【0040】高分子ゲルとしては、アガロース、アガロベクチン、アミロース、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、イソリクナン、インスリン、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カードラン、カゼイン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、カローズ、寒天、キチン、キトサン、絹フィブロイン、クアーガム、クインシード、クラウンゴール多糖、グリコーゲン、グルコマンナン、ケラタン硫酸、ケラタン蛋白質、コラーゲン、酢酸セルロース、ゼランガム、シロフィラン、ゼラチン、ソウダゲキサンタン、ツニシン、デキストラン、デルマトラン硫酸、デンプン、トラガカンチン、ニگران、ヒアルロン酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ブツラン、フノラン、分解キシロガラン、ベクチン、ポルフィラン、メチルセルロース、メチルデンプン、ラミナラン、リクナン、レンチナン、ローカストビーンガム等の天然高分子由来の高分子ゲル、合成高分子の場合には、ポリ(メタ)アクリル酸およびそのエステル、アクリルアミド、N-アルキル置換アクリルアミド、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレンオキシドなどの合成高分子の架

橋体など、ほとんどすべての高分子ゲルを好ましく使用できる。

【0041】高分子ゲルは、オルガノゲルであってもヒドロゲルであっても構わないが、刺激応答性高分子ゲル1がヒドロゲルの場合は保持部材2を構成する高分子ゲルもヒドロゲルであることが望ましく、刺激応答性高分子ゲル1がオルガノゲルの場合は保持部材2を構成する高分子ゲルもオルガノゲルであることが望ましい。また、これら高分子ゲルは光透過性であることが望ましい。これらの高分子ゲルは刺激応答性高分子ゲル1が膨潤液を吸収・放出させる刺激に対してその性質が変化しないことが望ましいが、完全に不変である必要はない。

【0042】高分子溶液としては、膨潤液を溶媒とするほとんどの高分子溶液が挙げられる。また、高分子ゲル組成物内部での刺激応答性高分子ゲルの流動を防げるため、当該高分子溶液の粘度は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。なお、高分子溶液が刺激応答性ゲルの応答性に影響を与えないことが好ましいが光学特性に問題がない範囲ならば多少の影響は構わない。

【0043】保持部材2の材料と刺激応答性高分子ゲル1との組成比はその重量比で $1/30 \sim 30/1$ 〔保持部材+膨潤液〕/(刺激応答性高分子ゲル+膨潤液)の範囲とすることが好ましい。この範囲を超えると所望の光学特性や材料の物理的強度が得られないことがある。より好ましくは $1/10 \sim 10/1$ 〔保持部材+膨潤液〕/(刺激応答性高分子ゲル+膨潤液)の範囲である。また、刺激応答性高分子ゲル1及び膨潤液しが構成する領域(ドロップ)の大きさは、体積平均粒子径で $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ 、特に、 $1 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。

【0044】本発明の高分子ゲル組成物は、図3に示すように保持部材2の代わりに相分離状に刺激応答性高分子ゲル及び膨潤液を覆う隔離部材4を含む構成であってもよい。ここで、図3は本発明の第3の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。このような隔離部材4の材料としては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニル系などの異種共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレンやその異種共重合体、ポリメチルメタクリレートやその異種共重合体、ポリアミド系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリアセタール、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル系やビニル系の熱、紫外線や電子線硬化性樹脂等の樹脂組成物、シラン系ゾルゲル組成物などの他、セラミック、ガラス等の無機材料が好適に挙げられる。中でも、樹脂組成物は特に好ましい。

【0045】本発明の高分子ゲル組成物は、図4に示すように高分子ゲル組成物表面に、様々な機能層3を形成しても構わない。このような機能層3としては、例えば、光学素子の保護を目的とした保護層、防汚染層、紫

外線吸収層、帯電防止層等が挙げられる。また、機能層3として、内部膨潤液(液体)の蒸発を防止するための蒸発防止層を設けることも好ましく実施される。ここで、図4は本発明の第4の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【0046】(光学素子) 次に本発明の高分子ゲル組成物を用いた光学素子(本発明の光学素子)について説明する。本発明の光学素子は、本発明の高分子ゲル組成物をそのまま調光、表示用等の光学素子として使用することができる。更に、強度、耐久性及び機能の向上のために、他の基材上に本発明の高分子ゲル組成物を層状に形成すること、あるいは一对の基材間に本発明の高分子ゲル組成物を層状に挟持することで光学素子とすることもできる。また、熱や光、電気などの刺激付与手段を組み合わせてもできる。

【0047】本発明の光学素子において、付与される刺激は、自然界の刺激でも、人為的な刺激でもよい。光、熱等の自然界の刺激を利用する場合には調光素子や光シャッター、センサーなどに利用することができる。一方、人為的な刺激を利用する場合には、素子の内部あるいは外部から熱、光、電場などを付与する手段を講じることで、上記の用途にも、表示素子、記録素子、光変調素子などの用途にも応用することが可能となる。例えば、刺激応答性高分子ゲルとして、熱の付与により刺激応答する刺激応答性高分子ゲルを用いる場合、例えば気温の変化、太陽光量の変化などの自然エネルギーによって調光や表示を行うことができるし、通電発熱体等の刺激付与手段を設けることで能動的に調光することもできる。この場合、刺激付与手段は、高分子ゲルに実質的に熱を付与するものもしくは高分子ゲルから熱を吸収するものであり、通電発熱抵抗体のほか、与えられたエネルギーにより熱量変化を引き起こすものであればよく、光付与、電磁波付与、磁場付与などの各種手段が挙げられる。これらの中でも特に通電発熱抵抗体の使用が好ましく、具体的にはNi-Cr合金などに代表される金属層、ホウ化タンタル、窒化タンタルやITO等の金属酸化物質層、カーボン層などに代表される発熱抵抗層が好ましく、これら通電発熱抵抗体に電流を流すことにより、通電発熱抵抗体を発熱させることができる。また、刺激付与手段は、パターン化、セグメント化させて任意の部位を調光させることも好ましく実施される。また、これらのパターンに対応して特定の特性の刺激応答性高分子ゲルを配置することも好ましく実施される。

【0048】本発明の光学素子においては、本発明の高分子ゲル組成物を球状、塊状など任意の形に成形して使用することができるが、フィルム状もしくは板状に成形して光学素子として使用することもできる。フィルム状に成形するには、保持部材形成用材料に分散した膨潤液の刺激応答性高分子ゲルを、①薄膜上のフィルム基材上にコートする、あるいは、②複数の基材に挟持させ

る、等の様にして層状に形成したものを固化させることによって薄膜状のフィルムとすることができる。固化させたものは、基材に支持させたまま、又は、基材より剥離して用いることができる。

【0049】また、フィルム状の光学素子は、表面及び裏面のどちらか一方の面に光反射性を有してもよい。このように、一方の面を光反射性にすることによって、反射型の調光フィルムなどとして使用することもできる。

【0050】本発明の光学素子において、高分子ゲル組成物又はそれよりなる層（フィルム状又は板状）の厚みの好ましい範囲は、 $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 、特に $2\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ の範囲である。 $1\mu\text{m}$ よりも小さいと、調光性能が低下し、 3mm を超えると、応答特性などが低下する恐れがある。

【0051】＜高分子ゲル組成物の製造方法＞次に本発明の高分子ゲル組成物の製造方法について説明する。本発明の高分子ゲル組成物は、膨潤液と、刺激に応じて膨潤液を吸収・放出することにより体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、を保持部材形成材料中に分散させる分散工程、及び保持部材形成材料を固化させる固化工程を含む製造方法により作製することができる。上述に示すように、適宜、刺激応答性高分子ゲルにイオン性官能基を導入したり、膨潤液と共に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を保持部材形成材料中に分散させることができる。なお、保持部材が、上述で示した高分子溶液等のときは、固化工程は必要ない場合がある。具体的には、例えば、図1に示す態様の高分子ゲル組成物は、熱応答性高分子ゲル1と膨潤液1と、必要に応じて刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤と、を保持部材2形成用材料の溶液に添加し、これを均一に分散したのちに（分散工程）、これを基材表面にコートする。なお、粒状もしくは粉砕された刺激応答性高分子ゲル1は凝集しやすい場合があるため、保持部材2形成材料に添加する際には界面活性剤等の分散安定剤を用いて分散しておくことが好ましい。

【0052】保持部材2形成用材料が、例えば、高分子ゲルの前駆体である場合には架橋処理を施して保持部材形成材料を固化させ、保持部材2を高分子ゲルとすることも可能である（固化工程）。ゲル化したり硬化させた高分子ゲル組成物は基材なしでも使用することができる。保持部材として高分子溶液を用いた場合には、流動しないように予め高分子ゲル組成物を基材に担持して作製することが好ましい。

【0053】ここで、本発明の高分子ゲル組成物の動作を説明する。図5に示すように、高分子ゲル組成物では、刺激応答性高分子ゲル1が、刺激によって膨潤

（a）及び収縮（b）による体積変化を引き起こし、光の透過性等を散乱や回折によって変化させることができる。ここで、図5は、本発明の高分子ゲル組成物の動作について説明するための拡大断面図であり、（a）は刺

激応答性高分子ゲル1粒子の膨潤時を表し、（b）は刺激応答性高分子ゲル1粒子の収縮時を表す。また、刺激応答性高分子ゲル1に飽和吸収濃度又は飽和吸収乱濃度以上の調光用材料を含有させた場合は、刺激応答性高分子ゲル1の体積変化に応じて光の吸収又は散乱効率は変化し光学濃度を変化させることができる。具体的には刺激応答性高分子ゲル1の膨潤時には光学濃度が高くなり、収縮時には光学濃度が低くなる。従って、本発明の高分子ゲル組成物は、調光素子、表示素子などの光学素子として好適に利用することができる。

【0054】以上、本発明の好ましい実施の形態を説明したが、本発明はその要旨の範囲内で様々な変形や変更が可能である。

【0055】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0056】一熱応答性高分子ゲル粒子Aの作製—
熱応答性高分子ゲル粒子Aを以下のようなプロセスにより製造した。N-イソプロピルアクリルアミド（3.5758g）、メチレンビスアクリルアミド（0.0072g）、マイクロバブル化カーボンブラック分散液（大日本インキ化学製、MC black082-E、顔料分14.3%含有）の水（19.1630g）溶液に15分間窒素を通し溶存酸素を除いた。この溶液に対してAPS（29.9mg）の水（0.5106g）溶液を加えて攪拌し均一に溶解させた。75mm径の3枚羽根の攪拌翼を取り付けた2Lのセパラブルフラスコにソルゲン50（6.00g）のシクロヘキサン（1.2L）溶液を入れ、さらに先に調製したNIPAMの顔料分散液を加え、窒素を流してフラスコ内部全体を窒素置換した。ウォーターバスを用いてこのフラスコ全体を25℃に保ち、攪拌翼を800rpmで15分間回転させて水相をシクロヘキサン中に懸濁、分散させた。攪拌翼の回転数を250rpmにして、この分散液に対してTMEDA（0.8ml）のシクロヘキサン（3.2ml）溶液を加えて、反応を開始させ、25℃に保ったまま250rpmで2時間重合した。得られた重合体の粒子をジメチルホルムアミド、水で十分に洗浄した。このようにして熱応答性高分子ゲル粒子Aを作製した。合成した熱応答性高分子ゲル粒子Aは室温（25℃、膨潤状態）での体積平均径が30 μm であった。この熱応答性高分子ゲル粒子Aは約34℃に相転移温度を有していた。すなわち熱応答性高分子ゲル粒子Aは、相転移点よりも高い温度では収縮し、低い温度では膨潤する。またその体積変化量は約15倍であった。

【0057】一イオン性官能基を含んだ熱応答性高分子ゲル粒子Bの作製—
イオン性官能基を含んだ熱応答性高分子ゲル粒子Bを以下のようなプロセスにより製造した。N-イソプロピル

アクリルアミド (3.25 g), アクリル酸 (0.33 g), メチレンビスアクリルアミド (0.0072 g), マイクロバセリカルカーボンブラック分散液 (大日本インキ化学製, MC black 082-E、顔料分 14.3% 含有) の水 (19.1630 g) 溶液に 15 分間窒素を通し溶存酸素を除いた。この溶液に対して APS (29.9 mg) の水 (0.5106 g) 溶液を加えて攪拌し均一に溶解させた。7.5 mm 径の 3 枚羽根の攪拌翼を取り付けた 2 L のセパラルフラスコにソルゲン 50 (6.00 g) のシクロヘキサン (1.2 L) 溶液をいれ、さらに先に調製した NIPAM の顔料分散液を加え、窒素を流してフラスコ内部全体を窒素置換した。ウォーターバスを用いてこのフラスコ全体を 25℃ に保ち、攪拌翼を 800 rpm で 15 分間回転させて水相をシクロヘキサン中に懸濁、分散させた。攪拌翼の回転数を 250 rpm にして、この分散液に対して TME DA (0.8 ml) のシクロヘキサン (3.2 ml) 溶液を加えて、反応を開始させ、25℃ に保ったまま 250 rpm で 2 時間重合した。得られた重合体の粒子をジメチルホルムアミド、水で十分に洗浄した。このようにしてイオン性官能基を含有した熱応答性高分子ゲル粒子 B を作製した。合成した熱応答性高分子ゲル粒子 B は室温 (25℃、膨潤状態) で体積平均粒径が 50 μm であった。この熱応答性高分子ゲル粒子 B は約 40℃ に相転移温度を有していた。すなわち熱応答性高分子ゲル粒子 B は、相転移点よりも高い温度では収縮し、低い温度では膨潤する。またその体積変化量は約 3.5 倍であった。

【0058】—高分子ゲル組成物 A の調製—
熱応答性高分子ゲル粒子 A を一定濃度含む水分散溶液 (ゲルの固形分濃度 2.5%) を調製した。この水溶液 10 ml に対し、ポリビニルアルコール (信越化学製がパール C-25 GP) の 7.5 質量% 水溶液を 10 ml と刺激応答性高分子ゲル体積変化増大剤としてドデシル硫酸ナトリウムを 0.12 g 加え、攪拌して熱応答性高分子ゲル粒子 A が均一に分散された高分子ゲル組成物 A を調製した。

【0059】—高分子ゲル組成物 B の調製—
ドデシル硫酸ナトリウムを添加しない以外は、高分子ゲル組成物 A と同様にして高分子ゲル組成物 B を調製した。

【0060】—高分子ゲル組成物 C の調製—
熱応答性高分子ゲル粒子 B を一定濃度含む水分散溶液 (ゲルの固形分濃度 2.0%) を調製した。この水溶液 10 ml に対し、ポリビニルアルコール (信越化学製がパール C-25 GP) の 7.5 質量% 水溶液を 10 ml 加えた液体を、攪拌して熱応答性高分子ゲル粒子 B が均一に分散された高分子ゲル組成物 C を調製した。

【0061】—高分子ゲル組成物 D の調製—

熱応答性高分子ゲル粒子 B を一定濃度含む水分散溶液 (ゲルの固形分濃度 2.0%) を調製した。この水溶液 10 ml に対し、ポリビニルアルコール (信越化学製がパール C-25 GP) の 7.5 質量% 水溶液を 10 ml と刺激応答性高分子ゲル体積変化増大剤としてドデシル硫酸ナトリウムを 0.12 g 加えた液体を、攪拌して熱応答性高分子ゲル粒子 B が均一に分散された高分子ゲル組成物 D を調製した。

【0062】—高分子ゲル組成物 E の調製—

熱応答性高分子ゲル粒子 A を一定濃度含む水分散溶液 (ゲルの固形分濃度 2.5%) を調製した。この水溶液 10 ml に対し、水溶性紫外線硬化樹脂 (東京応化製) 水溶液を 10 ml と添加物としてドデシル硫酸ナトリウムを 0.12 g 加えたものを攪拌して熱応答性高分子ゲル粒子 A が均一に分散された高分子ゲル組成物 E を調製した。

【0063】—高分子ゲル組成物 F の調製—

ドデシル硫酸ナトリウムを添加しない以外は、高分子ゲル組成物 E と同様にして高分子ゲル組成物 F を調製した。

【0064】(実施例 1) 高分子ゲル組成物 A を粒径 200 μm のポリスチレンビーズをスプレーとして用いて、2 枚のガラス基材間 (50×50×0.9 mm) に挟持した。さらに得られた組成物の端面を紫外線硬化樹脂 (日本化薬製 KAYARAD R381-1) でコートし、紫外線照射 (高圧水銀灯、120 W/cm、照射距離 20 cm、30 秒間照射) を行うことによって封止した。このようにして高分子ゲル組成物を用いた光学素子を作製した。

【0065】(比較例 1、実施例 2～3) 高分子ゲル組成物 A (実施例 1) の代わりに、高分子ゲル組成物 B (比較例 1)、C (実施例 2)、D (実施例 3) をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして光学素子を作製した。

【0066】(機能評価) 得られた実施例 1～3、比較例 1 の光学素子について、その光学特性の機能評価を行った。評価は光学素子を 25℃ と 85℃ に加熱したホットプレート上にのせ、X-rite 404 を用いて反射光学濃度を測定することにより行った。なお、反射版として X-rite 404 付属の標準反射版を用いた。また同じ高分子ゲル組成物内部のゲルの粒徑変化を顕微鏡観察によって観測し、体積変化量も合わせて測定した。体積変化量は収縮した 85℃ のときの体積 (V₀) で 25℃ のときの体積 (V) を割った値で示した。結果を表 1 に示した。

【0067】

【表 1】

	高分子ゲル組成物	反斜光学濃度OD値		ゲル体積変化量(V/V ₀)
		25℃	85℃	
実施例1	A	2.65	0.62	25
実施例2	C	2.35	0.67	20
実施例3	D	2.62	0.50	32
比較例1	B	2.20	1.85	4

【0068】表1の結果では、膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤として界面活性剤を加えた熱応答性高分子ゲル組成物（実施例1の光学素子）、イオン性官能基を含有した熱応答性高分子ゲルを使用した高分子ゲル組成物（実施例2の光学素子）、およびイオン性官能基を含有した熱応答性高分子ゲルを使用し、膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤として界面活性剤を加えた高分子ゲル組成物（実施例3の光学素子）は、熱応答性高分子ゲルの体積変化量が2倍以上と大きく、高分子ゲル組成物の光学濃度変化が大きかった。また、刺激応答性高分子ゲルと保持部材としてのポリビニルアルコール水溶液との屈折率の差による白濁は生じておらず、透明性に優れていた。一方で、通常の熱応答性高分子ゲル（イオン性官能基を含まないもの）を使用し、膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含まない高分子ゲル組成物（比較例1の光学素子）は、熱応答性高分子ゲルの体積変化量が4倍と抑制され、高分子ゲル組成物の光学濃度変化も小さかった。これらの結果から、熱応答性高分子ゲルの構成材料にイオン性官能基を含有させること、及び／又は、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を加えること、によって熱応答性高分子ゲルの体積変化量を増大させ、高分子ゲル組成物の光学濃度変化を大きくし、コントラスト比を飛躍的に高めることができることがわかる。

【0069】（実施例4）高分子ゲル組成物Eを厚さ1

	高分子ゲル組成物	透過率		ゲル体積変化量(V/V ₀)
		25℃	80℃	
実施例4	F	20%	85%	15
比較例2	E	18%	22%	2

【0073】表2の結果では、膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤として界面活性剤を加えた高分子ゲル組成物（実施例4の光学素子）は熱応答性高分子ゲルの体積変化量が1.5倍と大きく、高分子ゲル組成物の光の透過率変化が大きかった。また、刺激応答性高分子ゲルと保持部材としての高分子ゲルとの屈折率の差による白濁は生じておらず、透明性に優れていた。一方、膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を含まない高分子ゲル組成物（比較例2の光学素子）は熱応答性高分子ゲルの体積変化量が2倍と抑制され、高分子ゲル組成物の光透過率変化はほとんど観測されなかった。

0.0μmのPETフィルム上にパーコーターを用いて100μmの厚さにコートし、紫外線照射装置によって紫外線（高圧水銀灯、120W/cm、照射距離20cm）を30秒間照射することで硬化させ全体をゲル状とした。この組成物を更にもう一枚のPETフィルムで挟持することによって、熱応答性高分子ゲルを含む光学素子を作製した。得られた高分子ゲル組成物を顕微鏡観察によって観察したところ、膜の内部には刺激応答性高分子ゲルの膨潤粒子が保持されていることが確認できた。

【0070】（比較例2）高分子ゲル組成物Eの代わりに、高分子ゲル組成物Fを用いた以外は、実施例4と同様にして光学素子を作製した。

【0071】（機能評価）得られた実施例4、比較例2の光学素子について、その光学特性の機能評価を行った。評価は高分子ゲル組成物を25℃と80℃に加熱し、紫外可視分光器を用いて光の透過率を測定することにより行った。なお透過率は波長400nm～700nm範囲の平均値で表した。また同じ高分子ゲル組成物内部のゲルの粒径変化を顕微鏡観察によって観測し、体積変化量も併せて測定した。体積変化量は収縮した80℃のときの体積（V₀）で25℃のときの体積（V）を割った値で示した。結果を表2に示した。

【0072】

【表2】

これらの結果から、熱応答性高分子ゲルの構成材料にイオン性官能基を含有させること、及び／又は、刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を加えること、によって熱応答性高分子ゲルの体積変化量を増大させ、高分子ゲル組成物の光学濃度変化を大きくし、コントラスト比を飛躍的に高めることができることがわかる。

【0074】これら、実施例1～4、比較例1～2から、特に、体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと該高分子ゲルを覆う保持部材とを有し、且つ該保持部材が前記膨潤液を含浸する高分子ゲル組成物の構成において、該高分子ゲル中にイオン性官能基を含有させる、及

び/又は、該膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を加えると、高い透明性を維持させつつ、刺激応答性高分子ゲルの体積変化量を増大させ、刺激によって光学濃度が大きく変化する高分子ゲル組成物を得ることができることがわかる。本発明の高分子ゲル組成物は、そのままで、または基材上もしくは基材間に設けることにより、光学素子として利用することができることがわかる。

【0075】(実施例5) 刺激応答性高分子ゲル粒子Bを一定濃度(ゲルの固形分濃度2.5wt%)含む20wt%エチレングリコール水溶液の分散液を調製した。10℃に冷却したフッ素系のUV硬化剤(日本化薬製「KAYARAD FAD-515」)のフッ素系界面活性剤(セイメキカル製「Surflon S-383」)5wt%溶液1.0gに対して、刺激応答性高分子ゲルBを分散したエチレングリコール水溶液0.7gを加え攪拌して、ゲル水溶液をUV硬化樹脂中に分散した。これをスライドガラス(50×50×0.9mm)間に200μmのポリスチレンビーズをスペーサーとして用いて挟持した。その後、紫外線を2分間照射しUV

硬化樹脂を硬化させ、光学素子を作製した。得られた光学素子(高分子ゲル組成物)を顕微鏡観察によって観察したところ、膜の内部には高分子ゲルの膨潤粒子が相分離状態に隔離、分散して存在することが確認できた。

【0076】(比較例3) 刺激応答性高分子ゲル粒子Bの代わりに、刺激応答性高分子ゲル粒子Aを用いた以外は、実施例5と同様に光学素子を作製した。

【0077】(機能評価) 得られた実施例5、比較例3の光学素子について、その光学特性の機能評価を行った。評価は光学素子を25℃と85℃に加熱したホットプレート上にのせ、Xrite404を用いて反射光学濃度を測定することにより行った。なお、反射版としてXrite404付属の標準反射版を用いた。また同じ高分子ゲル組成物内部のゲルの粒径変化を顕微鏡観察によって観測し、体積変化量も合わせて測定した。体積変化量は収縮した85℃のときの体積(V_0)で25℃のときの体積(V)を割った値で示した。結果を表3に示した。

【0078】

【表3】

	反射光学濃度OD値		体積変化量(V/V_0)
	25℃	85℃	
実施例5	2.05	0.72	15
比較例3	1.82	1.35	4

【0079】表3の結果から、体積変化を生じる刺激応答性高分子ゲルと、膨潤液と、該高分子ゲル及び膨潤液を覆う隔離部材とを有する高分子ゲル組成物の構成であっても、上記保持部材を有する構成と同様に、高分子ゲル中にイオン性官能基を含有させる、及び/又は、該膨潤液中に刺激応答性高分子ゲル体積変化量増大剤を加えると、刺激応答性高分子ゲルの体積変化量を増大させ、刺激によって光学濃度が大きく変化する高分子ゲル組成物を得ることができることがわかる。

【0080】

【発明の効果】以上、本発明によれば、コントラストの高い高分子ゲル組成物、及びそれを用いた光学素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【図2】 本発明の第2の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【図3】 本発明の第3の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【図4】 本発明の第4の実施形態としての高分子ゲル組成物の構造を説明するための拡大断面図である。

【図5】 本発明の高分子ゲル組成物の動作について説明するための拡大断面図であり、(a)は刺激応答性高分子ゲル粒子の膨潤時を表し、(b)は刺激応答性高分子ゲル粒子の収縮時を表す。

【符号の説明】

- 1 刺激応答性高分子ゲル
- 2 保持部材
- 3 機能層
- 4 隔離部材

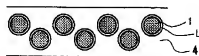
【図1】



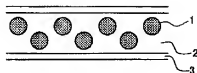
【図2】



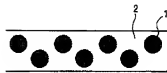
【図3】



【図 4】



【図 5】



(a)



(b)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AB011 BE001 BE041 BG131
 BH001 BH021 BQ001 EC016
 ED016 EE026 EH006 EP016
 EV206 FD206 GP00